

Koordinációs kémiai és homogénkatalitikus vizsgálatok ionfolyadékokban

PhD értekezés tézisei

Rangits Gábor

Témavezető:

Dr. Kollár László



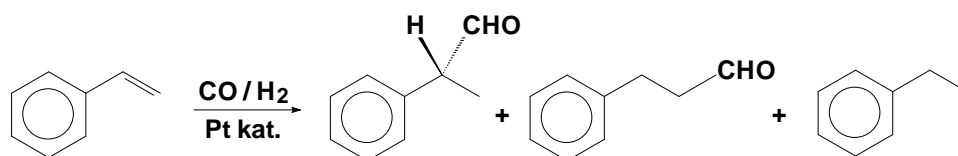
Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola

2008

1. Bevezetés

Az átmenetifém-komplexek által katalizált homogénkatalitikus reakciók során a karbonil-származékok igen széles skálája állítható elő laboratóriumi és ipari méretekben egyaránt. Utóbbira napjainkban is példaként említhetők a propén hidroformilezése során (évente kb. 4,5 millió tonna mennyiségben) nyert műanyagipari alapanyagok [1], míg laboratóriumban főként optikailag aktív aldehidek, karbonsavak, észterek, amidok kerülnek előtérbe, amelyek fontos intermediereként szerepelnek a gyógyszer- és növényvédőszer-kémiai és a preparatív kémia különböző területein.

A hidroformilezési reakció megvalósításához kezdetben kobalt-karbonil komplexeket használtak katalizátorként, később áttértek a ródium-komplexek használatára az enyhébb reakciókörülmények és a kitűnő regioszelektivitás miatt. A hetvenes évek végétől egyre nagyobb figyelem irányult a platina - tercier foszfin - ón(II)klorid rendszerek katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára. Bár ezen komplexek katalitikus aktivitása elmarad a ródium tartalmú katalizátorokétól, aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban történő alkalmazásukkal azonban kitűnő optikai hozamok érhetők el.



1. ábra Sztírol hidroformilezése

A különböző típusú oldószerek alkalmazása mind a homogénkatalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálata, mind technológiai szempontok miatt a kezdetektől az érdeklődés homlokterében áll [2, 3]. A kétfázisú folyadék-folyadék rendszerek alkalmazása már több évtizeddel ezelőtt felmerült.

A katalizátorként alkalmazott átmenetifém-komplexek viszonylag drágák, ezért a termékektől történő elválasztásuk, újrahasznosításuk érdekében újabb és újabb módszereket dolgoznak ki.

Egyik ilyen ígéretes kutatási irány az ionfolyadékok mint potenciális új oldószerek alkalmazása [4]. A különböző összetételű ionfolyadékok hallatlan előnye a szerves oldószerekkel szemben, hogy gyakorlatilag nincs mérhető gőznyomásuk, nem párolognak. E tulajdonságot kihasználva a termékek az ionfolyadékban oldott katalizátoroktól desztillációval könnyen elválaszthatók. A termék ezért tisztább, kinyerése gazdaságosabb. A katalizátort tartalmazó ionos fázis ezután újra felhasználható.

-
- [1] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Second Edition, Chapter 7, John Wiley & Sons: An Interscience Publication, New York, 2000.
 - [2] L. Markó, *Magyar Kémikusok Lapja* **54** (1999) 541.
 - [3] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **266** (1994) 72.
 - [4] Z. Finta, Z. Baán, I. Hermecz, in *A kémia újabb eredményei: Ionos folyadékok alkalmazása szerves kémiai reakciókban*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.

2. Célkutatások

- Elsősorban a szerves kation szerkezetének módosítása révén új, szintézisekben használható ionfolyadékok előállítása, jellemzése.
- Néhány katalitikus szempontból jelentős, egyszerű katalizátorrendszer ionfolyadékokban való viselkedésének felderítése elsősorban ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR segítségével (koordinációs kémiai vizsgálatok).
- Homogénkatalitikus karbonilezési (hidroalkoxikarbonilezési és hidroformilezési) reakciók végrehajtása ionfolyadékokban.

3. Alkalmazott módszerek

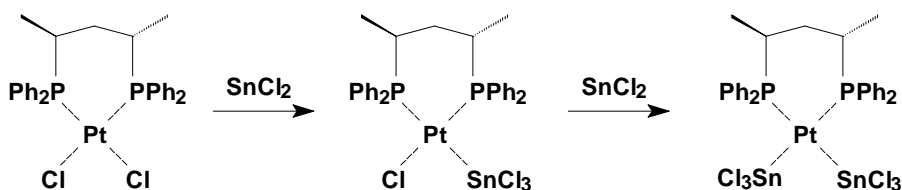
Laboratóriumi módszerek: inert Schlenk-technika, nagynyomású autokláv technika

Nagyműszeres analitikai módszerek: ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR, IR, GC-MS

4. Saját eredmények

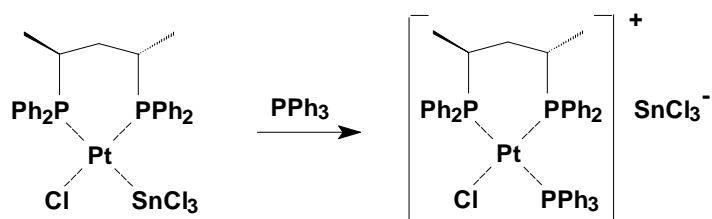
Munkám legfontosabb eredményei az alábbiakban foglalhatók össze.

1. A platina-bdpp-ón(II)klorid rendszerek esetén $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban — a halogénezett oldószerekben hasonló körülmények között kizárólagosan keletkezett — $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{bdpp})$ mellett jelentős mennyiségben képződött a $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{bdpp})$ komplex is. Az egyensúlyi elegyben az ón(II)klorid Pt-Cl kötésbe történő kétszeres beékelődésével keletkező komplex mennyisége a hőmérséklet növelésével nő.



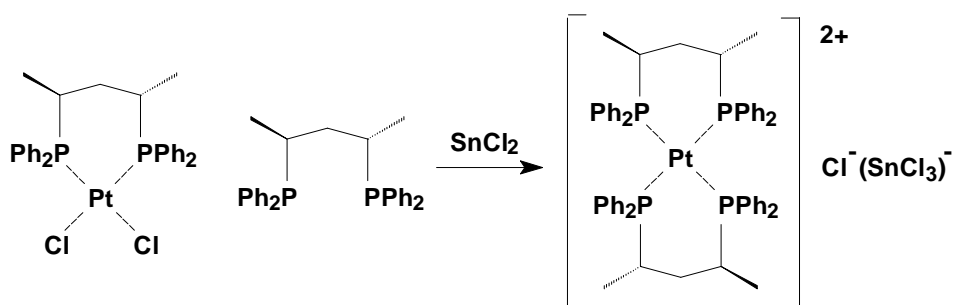
2. ábra Ón(II)-klorid beékelődése Pt-Cl kötésbe

2. A triklorosztannáto ligandum jó távozó-csoport sajátságának következtében a kétfogú (bdpp) és egyfogú (PPh_3) foszfint egyidejűleg tartalmazó rendszerben fő komponensként a $\text{PtCl}(\text{bdpp})(\text{PPh}_3)]\text{SnCl}_3$ keletkezik.



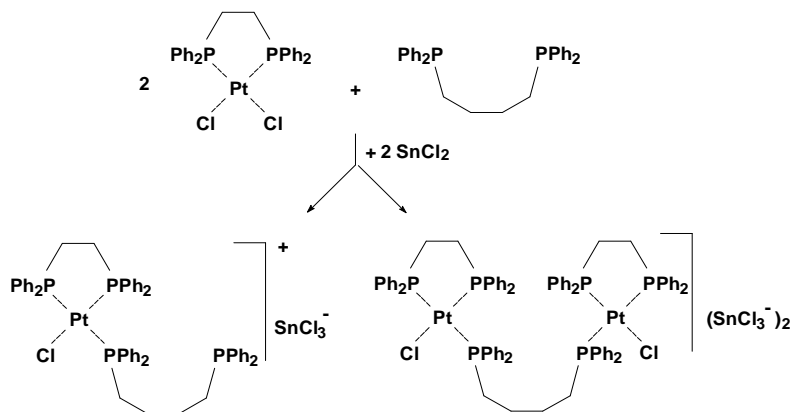
3. ábra Triklorosztannáto ligandum cseréje trifenil-foszfínra

3. A $[\text{Pt}(\text{difoszfín})_2]^{2+}$ komplex kation teljes átalakulással keletkezik $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{bdpp}$ rendszerben. Hasonló 'homo-difoszfínos', ám nem hattagú kelátgyűrűket eredményező esetekben a 'PtP₄' komplex csupán nyomokban keletkezett.



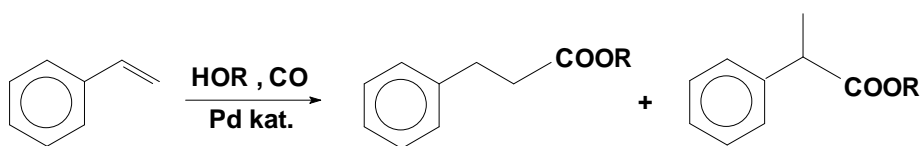
4. ábra 'PtP₄' komplex kation képződése

4. A két különböző difoszfint tartalmazó (pl. $\text{bdpp} + \text{dppb}$) rendszerekben kétmagvú, a 'belépő' ligandumot hídhelyzetben tartalmazó $[\{\text{PtCl}(\text{bdpp})\}_2(\eta^1, \eta^1\text{-dppb})]^{2+}$ komplex kation képződése figyelhető meg. Ón(II)klorid jelenlétében - a szerves oldószerekben tapasztaltaktól eltérően - két, szerkezetileg hasonló 'PtP₃' komplex keletkezett. Az előbb említett komplex mellett egy másik is megjelenik, melyben a belépő második foszfín (dppb) egyfogú ligandumként koordinálódik, $[\text{PtCl}(\text{bdpp})(\eta^1\text{-dppb})]^+$ keletkezik.



5. ábra $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ komplex reakciója dppb ligandummal SnCl_2 jelenlétében

5. Az eddigi közlemények által nem említett mellékreakciót fedeztünk fel a [BMIM][PF₆] esetén, mely — a korábban rendkívüli stabilitásúként leírt — [PF₆][−] komplex anion 'PF₂' származékokká történő bomlásával magyarázható. A bomlás már víznyomok jelenlétében is játszódik, ón(II)klorid fokozza ezt a nem kívánt mellékreakciót.
7. Az irodalmi analógiák alapján előállított BMIM-ionfolyadékok mellett szintetizáltam és oldószerként alkalmaztam az új tetraklorogallát származékot, a [Bu₄N][GaCl₄]-et. A leglényegesebb különbség a BMIM típusú oldószerekhez képest, hogy az ón(II)klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése egyáltalán nem játszódik le.
8. A Pt-bdpp-ón(II)klorid rendszerekkel végzett sztirol hidroformilezési reakcióban szembevetű a regioszelektivitás gyengébb hőmérsékletfüggése. A jelenség a Pt-kelátgyűrű flexibilitásának, valamint a szubsztrátumot *re*, illetve *si* enantiooldalról koordináló átmeneti állapotok reakcióinak kisebb hőmérsékletfüggésével magyarázható.
9. A különböző ionfolyadékokban végzett palládium-katalizált hidroetoxi-karbonilezési reakciók vizsgálataiból megállapíthatjuk, hogy imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban sztirolból közepes regioszelektivitással keletkezik 2-fenilpropionsav-etilészter és 3-fenilpropionsav-etilészter. A regioszelektivitást döntően a foszfin (mono, ill. difoszfin) jellege, valamint az imidazólium-kation szubsztituense határozza meg. Kiemelkedő értékek érhetők el a szubsztrátummal kölcsönhatás kialakítására képes acetonil- és benzil-szubsztituált imidazólium-származékokkal. Kelátképző difoszfinok hatására főként a lineáris észter, monofoszfinokkal (PPh₃) az elágazó észter regioizomer képződik.



6. ábra Sztirol hidroalkoxi-karbonilezése

11. A hidroalkoxi-karbonilezési reakciók során az ionfolyadék erőteljesen befolyásolja a regioszelektivitást. Míg [BMIM][BF₄] ionfolyadékban főként elágazó, addig [BMIM][PF₆] ionfolyadékban lineáris észter képződése figyelhető meg.

5. Tudományos közlemények, előadások

A PhD értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények

1. **G. Rangits**, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
NMR investigation of platinum-diphosphine complexes in [BMIM][PF₆] ionic liquid.
Inorg. Chim. Acta 353 (2003) 301-305. IF.: 1,578
2. **G. Rangits**, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár
The formation of Pt(diphosphine-I)(η¹-diphosphine-II)Cl]⁺ cationic species in [BMIM][PF₆] ionic liquid: an NMR study.
J. Coord. Chem. 58 (10) (2005) 869-874. IF.: 1,003
3. **G. Rangits**, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroalkoxycarbonylation of styrene in [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] ionic liquids.
J. Mol. Catal. A. Chem. 242 (1-2) (2005) 156-160. IF.: 2,348
4. **G. Rangits**, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium- based ionic liquids.
J. Mol. Catal. A. Chem. 246 (2006) 59-64. IF.: 2,348

Egyéb tudományos közlemények

1. A. Kuik, R. Skoda-Földes, A. C. Bényei, **G. Rangits**, L. Kollár:
Formation of intramolecular hydrogen bonds in heterodisubstituted ferrocene diamides with a primary and secondary amido group.
J. Organomet. Chem. 691 (2006) 3037-3042 IF.: 2,025
2. P. Ács, E. Müller, **G. Rangits**, T. Lóránd, L. Kollár:
Palladium-catalysed carbonylation of 4-substituted 2-iodo-aniline derivatives: carbonylative cyclization and aminocarbonylation.
Tetrahedron 62 (2006) 12051-12056 IF.: 2,817
3. G. Petőcz, **G. Rangits**, M. Shaw, H. de Bod, D. B. G. Williams, L. Kollár: Platinum complexes of malonate-derived monodentate phosphines and their application in the hydroformylation of styrene.
J. Organomet. Chem. 000 (2008) 000 (accepted) IF.: 2,232

A PhD értekezés alapjául szolgáló előadások, poszterek

1. **Rangits G.:** Platinakomplexek vizsgálata ionfolyadékokban.
Magyar Tudomány Napja
Pécsi Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Pécs, 2003. november 3.

2. G. Petőcz, **G. Rangits**, T. Kégl, L. Kollár:
Hydroformylation of styrene in ionic liquids in the presence of platinum complexes.
13th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Tarragona (Spanyolország), 2002. szeptember 3-7. (P-216)
3. **G. Rangits**, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine-tin(II)chloride systems in [BMIM][PF₆]
ionic liquid.
7th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Pécs, 2003. szeptember 21-24. (P-56)
4. L. Kollár, **G. Rangits**, Gy. Petőcz, Z. Berente:
NMR investigation of platinum complexes in ionic liquids.
XXXVIth Int. Conf. Coord. Chem.
Merida (Mexikó), 2004. július 18-23. (P-5. 104)
5. **G. Rangits**, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine complexes in novel ionic liquids.
8th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Graz, 2005. szeptember 25-28. (P-69)

Egyéb előadások

1. **Rangits G.**, Jánosi L., Petőcz Gy., Kollár L.:
Platina-komplexek koordinációs kémiai vizsgálata szerves oldószerekben és
ionfolyadékokban.
Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság
Mikroszimpoziuma
Pécs, 2003. április 10-11.